

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-210905

(43)Date of publication of application : 29.11.1984

(51)Int.Cl. C08F 10/00
C08F 2/06
C08F 2/38
C08F 4/68

(21)Application number : 58-084952

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD.

(22)Date of filing : 17.05.1983

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI
TOYODA AKINORI
KASHIWA NORIO

(54) POLYMERIZATION OF OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-MW olefin polymer, having sharp MW distribution, by (co) polymerizing an olefin in the presence of a specified V catalyst and hydrogen in a special condition.

CONSTITUTION: 1W4mol, per mol of V compound, of an organo-aluminum compound (e.g., triethylaluminum) is mixed with an inert hydrocarbon (e.g., decane) containing 5W200mmol/l of a compound of at least trivalent V (e.g., VOCl_3) and the mixture is contacted with each other at 0W120° C for 0.5W5hr to obtain a lower valance V compound catalyst component. An olefin is (co)polymerized in the presence of a V catalyst comprising said component, an organoaluminum compound catalyst component and an organohalogen compound catalyst component (e.g., dichloromethane) under a condition including a ratio of hydrogen partial pressure to ethylene partial pressure in the vapor phase of the polymerization system =0.1, a temperature =120° C and a pressure of normal pressure W 100kg/cm² to obtain a low-MW olefin polymer of viscosity a average MW =5,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭59—210905

⑯ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
2/06
2/38
4/68

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7823—4 J
7102—4 J
7102—4 J

⑰ 公開 昭和59年(1984)11月29日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑱ オレフィンの重合方法

⑲ 特 願 昭58—84952
⑳ 出 願 昭58(1983)5月17日
㉑ 発 明 者 筒井俊之
大竹市御園一丁目3番6号
㉒ 発 明 者 豊田昭徳
岩国市南岩国町二丁目103番21

号
㉓ 発 明 者 柏典夫
岩国市室の木町一丁目2番9号
㉔ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号
㉕ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称
オレフィンの重合方法
2. 特許請求の範囲
(1) (A) 不活性化炭化水素中で三価以上の原子価を有するバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物を接触させることにより得られる低原子価バナジウム化合物触媒成分、
(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び
(C) 有機ハロゲン化合物、
から形成される触媒の存在下に、水素の共存下にオレフィンを重合もしくは共重合する方法において、重合反応を重合系内の気相中の水素分圧/エチレン分圧の比が0.1以上の範囲にありかつ温度が120℃以上の条件下で行うことを特徴とするオレフィンの重合方法。
3. 発明の詳細な説明
本発明は、新規なバナジウム系触媒を用い

たオレフィンの重合により、オレフィン系低分子重合体を工業的規模で有利に製造する方法に関する。なお、以下の本発明において重合という語は、単独重合のみならず共重合を含めた意味で、また重合体という語は単独重合体のみならず共重合体を含めた意味でそれぞれ用いられることがある。

バナジルトリハライド、バナジウムテトラハライドなどの典型的なバナジウム化合物触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とから形成される触媒を用いてオレフィン重合を行う方法については数多くの提案がある。この触媒系の大きな欠点は単位バナジウム当りの重合体収量が充分満足すべき水準にないということにある。この欠点を改善する方法として有機ハロゲン化合物を併用する方法がいくつか提案されており、それなりの成果をあげてはいるが未だ充分とは言えない。これら諸提案における具体例においては、バナジウム化合物としては専らバナジルトリクロリドや四塩化バナジウムが用いられており、また有機アルミニ

ウム化合物としては、専ら低級アルキルアルミニウムハライドが用いられている。またこれら触媒成分の重合系への供給についてもいくつかの方法の開示はあるがとくに有効なものは見出されていなかった。従来から公知のこれらのバナジウム系触媒を使用してもオレフィン系重合体、とくにオレフィン系低分子量重合体を高収量で製造することはできなかつた。

従来、ポリエチレンワックスなどのオレフィン系低分子量重合体を製造する方法としては、工業的には通常チタン系触媒が使用されている。しかし、この触媒系では触媒単位当たりの低分子量重合体の収量は大きく高活性であるという利点はあるが、重合系内の気相の水素分圧を大きく維持することが必要であり、その結果アルカンの副生が多いという欠点があつた。

本発明者らは、オレフィン系低分子量重合体を製造する触媒が前述の状況にあることに鑑み、オレフィン系低分子量重合体を工業的に有利に製造する方法について鋭意検討した結果、高原子価の

バナジウム化合物を有機アルミニウム化合物で還元することにより得られる低原子価バナジウム化合物触媒成分を含有する改良触媒系を使用し、特定の条件下で重合反応を行うことにより、前記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。この改良バナジウム系触媒を用いてオレフィンの重合を行つた場合に、バナジウム触媒単位当たりのオレフィン系低分子量重合体の収量が高いのみならず、従来のチタン系触媒にくらべて重合反応系内の気相の水素分圧を低くすることができるので、アルカンの副生を抑制することができ、しかも従来法では困難であつた分子量1000以下のオレフィン系低分子量重合体をも有利に製造することができるという特徴も有しており、さらにはオレフィン系低分子量重合体の分子量分布が非常に狭いという特徴を有している。

本発明によれば、

- (A) 不活性炭化水素中で三価以上の原子価を有するバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物を接触させることにより得られる低原子価バナジ

ウム化合物触媒成分、

- (B) 有機アルミニウム化合物成分、及び
(C) 有機ハロゲン化合物、

から形成される触媒の存在下に、水素の共存下にオレフィンを重合もしくは共重合する方法において、重合反応を重合系内の気相中の水素分圧/エチレン分圧の比が0.1以上の範囲にありかつ温度が120°C以上の条件下で行うことを特徴とするオレフィンの重合方法が提供される。

本発明においてはバナジウム化合物触媒成分(A)の性状及びその製法が重要である。すなわち該成分(A)は、不活性炭化水素中で三価以上の原子価を有する可溶性バナジウム化合物を、通常5ミリモル/l以上、好ましくは20ミリモル/l以上の濃度としたものを有機アルミニウム化合物で還元して炭化水素可溶性又は不溶性の低原子価の化合物としたものである。

バナジウム化合物触媒成分(A)の調製に用いることのできる三価以上の原子価を有する可溶性バナジウム化合物としては、一般式 $VO(OR)_aX_b$ 又は

$V(OR)_cX_d$ (但し Rは炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。より具体的には $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(iso-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_2$ 、 VCl_4 、 $VOCl_2$ 、 $VO(n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 20C_8H_{17}OH$ などを例示することができる。

前記バナジウム化合物の還元を用いられる有機アルミニウム化合物としては、後記有機アルミニウム化合物触媒成分(B)として例示したものから選択することができる。

前記バナジウム化合物を前記有機アルミニウム化合物により還元する際に用いられる不活性炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トル

エン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素などを例示することができる。

前記還元反応においては、バナジウム化合物の濃度を通常5ミリモル/l以上、好ましくは20ないし200ミリモル/lとすることが重要である。この濃度が前記範囲より薄い場合には活性の高いバナジウム化合物触媒成分を得難くなる。また還元に用いられる有機アルミニウム化合物の使用量は、バナジウム化合物1モルに対して通常1ないし4モル、とくに1.5ないし2.5モルの割合とするのが好ましい。この際、バナジウム化合物が電子供与体の付加化合物として用いられるときは、電子供与体1モル当り0.5ないし5モル、とくに0.75ないし1.5モルの追加量の有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましい。有機アルミニウム化合物の使用量が過少及び過大であると充分性能の良い触媒成分を得ることができない。

前記バナジウム化合物と前記有機アルミニウム化合物の接触の温度は0ないし120°Cの範囲が一般的であり、とくに50ないし100°Cの範囲が好ま

しい。接触時間は温度によっても異なるがバナジウムの平均原子価が通常3以下、好ましくは2.5以下まで還元されるまでの時間を選ぶことが好ましく、例えば通常0.5ないし5時間、とくに1ないし2時間の範囲が好ましい。この還元によつて炭化水素可溶性又は不溶性の低原子価バナジウム化合物を生成させることが重要であるが、可溶性の低原子価バナジウム化合物の方が高性能の触媒を形成させることが可能である。

本発明で使用される有機アルミニウム化合物触媒成分(ii)は、少なくとも分子内に1個のA-B炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、(i)一般式 $R_m^1 A B (OR^2)_n H_p X_q$ (ここで R^1 および R^2 は炭素原子通常1ないし15個、好ましくは1ないし8個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてよい。Xはハロゲン、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式 $M^1 A B R_4^1$ (ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ) で

表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物物 Mg 、 Si などの他金属化合物と複合化された有機アルミニウム化合物などを挙げるができる。

前記(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式

$R_m^1 A B (OR^2)_{3-m}$ (ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。mは好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。一般式

$R_m^1 A B X_{3-m}$ (ここで R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ である)、一般式

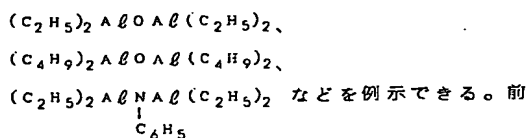
$R_m^1 A B H_{3-m}$ (ここで R^1 は前記と同じ。mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、一般式

$R_m^1 A B (OR^2)_n X_q$ (ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である) で表わされるものを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、

トリドデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R_{2.5}^1 A B (OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムプロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアル

キルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化及びハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。また(i)に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物としては例えば



記(ii)に属する化合物としては $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを例示できる。(iii)に属する化

タン、テトラクロルエタン、ジクロルプロパン、トリクロルプロパン、1,4-ジクロルブタン、tert-ブチルクロリド、2,3-ジクロルブタン、クロルベンゼン、ベンゾトリクロリド、ヘキサクロルシクロペンタジエンなどのハロゲン化炭化水素、トリクロル酢酸メチル、トリクロル酢酸エトキシエチル、2,3,4,4-テトラクロル-3-ブテン酸エチル、2,3,4,4-テトラクロル-2-ブテン酸メチル、パークロルクロトン酸クロリド、パークロルクロトン酸ブチルなどのハロゲン含有カルボン酸誘導体、ヘキサクロルアセトンのようなハロゲン化ケトンなどを例示することができる。これら有機ハロゲン化合物の中では、とくにトリクロルメタン、ジクロルメタン、テトラクロルエタンなどが好ましい。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどを挙げることができる。これらは単独重合のみならず、ランダム共重合やブロック共重合にも使用され、結

合物としては $\text{Al}_2\text{Me}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{nC}_4\text{H}_9)_{12}$ 、

$\text{Al}(\text{OSiHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ などを例示することができる。これらの中ではトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライドあるいはこれらの混合物を用いるのが好ましい。一般にはバナジウム化合物触媒成分を使用する場合、トリアルキルアルミニウムよりアルキルアルミニウムハライドを用いた方が活性が高いが、本発明においてはトリアルキルアルミニウムを用いると一層の活性向上が期待できる。尚、触媒成分(ii)は(A)成分調製に用いた有機アルミニウム化合物と別個に新たな(ii)成分を使用することが好ましく、この際、(A)成分調製に用いた有機アルミニウム化合物と同一もしくは異なるものを使用することができる。

本発明で用いられる有機ハロゲン化合物(c)は、例えばハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有カルボン酸誘導体(エステル、酸ハライドなど)、ハロゲン化ケトン、ハロゲン化エーテルなどである。より具体的にはジクロルメタン、トリクロルメタン、四塩化炭素、ジクロルエタン、トリクロルエ

晶性重合体や非晶性重合体の製造に利用される。共重合に際しては、ブタジエンのような共役ジエン、ジシクロペンタジエンや5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,7-オクタジエンのような非共役ジエンの如き多不飽和オレフィンを共重合成分に遊ぶこともできる。

重合は液相中で行うことができる。液相重合においては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンのような不活性炭化水素あるいは重合すべきオレフィン自身を反応媒体とすることができ、重合体が反応媒体に溶解する条件下に重合を行うことができる。

各触媒成分の使用量は、反応容量1ℓ当り、バナジウム化合物触媒成分(A)をバナジウム原子に換算して通常0.001ないし1ミリモル、とくに0.005ないし0.1ミリモル、有機アルミニウム化合物触媒成分(ii)を(A)成分のバナジウム1モルに対して通常1ないし1000モル、とくに10ないし200モルとするのが好ましい。また有機ハロゲン化合物(c)の好適な使用量は、その種類によつても異なるが、

(A)成分中のバナジウム1モルに対し通常1ないし2000モル、とくに10ないし200モルの範囲とすることが望ましい。

本発明の方法において、前記バナジウム系触媒の存在下にオレフィンを重合させることにより、オレフィン系低分子量重合体を製造するためには、重合反応は水素の存在下に実施され、その重合系内における気相中の水素分圧/エチレン分圧の比は0.1以上の範囲にあることが必要であり、さらには0.2ないし10の範囲にあることが好ましい。重合系内における気相中の水素分圧/エチレン分圧の比率が0.1より小さくなると、低分子量重合体を得難くなる。重合反応の際の温度は120°C以上であることが必要であり、さらに好ましくは160ないし220°Cの範囲である。重合反応の際の温度が120°Cより低くなると、低分子量重合体を得難くなる。また、重合反応の際の圧力は常圧ないし100 kg/cm²、好ましくは2ないし50 kg/cm²の際の圧力は常圧ないし100 kg/cm²、好ましくは2ないし50 kg/cm²の範囲であり、加圧の条件下で重合反

応を行うのが好ましい。また、重合反応は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに、重合反応を反応条件の異なる多段階に分けて実施することも可能である。

本発明の方法において得られるオレフィン系低分子量重合体は、その粘度平均分子量(\bar{M}_v)が約5000以下、通常約500ないし約4000の範囲であり、その分子重量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)は通常1.5ないし2.5と狭い。

なお、本発明における分子量は、粘度平均分子量を意味し、135°C、デカリン中で測定した極限粘度(η)より次式により求めたものである。

$$\bar{M}_v = 2.51 \times 10^4 \times [\eta]^{1.235}$$

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1

デカリン100mlにトリノルマルオクチルアルミニウム10ミリモルを加え、0°Cに冷却後その中へバナジルトリクロリド5ミリモルを添加した。

添加後80°Cに昇温し、その温度で1時間攪拌熟成した。この時、バナジウムは還元され低原子価となる。このようにして触媒成分(A)を得た。

(重合)

内容積2ℓのオートクレーブに精製シクロヘキサン1000mlを装入後、気相における水素分圧/エチレン分圧の比が0.36になるよう水素ガスを導入した。その後150°Cまで昇温し、トリイソブチルアルミニウム0.4ミリモル、トリクロルメタン0.2ミリモル、続いて触媒成分(A)をバナジウム原子換算で0.01ミリモル、エチレンガスと同時に圧入し全圧を25 kg/cm²ゲージとして重合を開始した。その後、エチレンガスのみを補給し、全圧を25 kg/cm²ゲージに保ち180°Cで1時間重合を行なつた。1時間後エタノール圧入により重合を停止した。生成ポリマーは80°Cで一昼夜減圧乾燥された。乾燥後のポリマーの収量は103gであつた。なお、このポリマーの粘度平均分子量は3000であつた。

比較例 1

実施例1で製造した触媒成分を使用し、重合時、気相における水素分圧/エチレン分圧の比を0.04とした以外は、実施例1と全く同様に重合を行つた。ポリマー収量は98gであり、粘度平均分子量は66000であつた。

比較例 2

実施例1で製造した触媒成分を使用した。

(重合)

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン1000ml、トリイソブチルアルミニウム2.0ミリモル、トリクロルメタン1.0ミリモル、前記触媒成分をバナジウム原子換算で0.02ミリモル装入後、気相における水素分圧/エチレン分圧の比が0.33になるよう水素ガスを導入した。その後80°Cに昇温しエチレンガスを導入し全圧を8 kg/cm²ゲージとして重合を開始した。その後エチレンガスのみを補給し、全圧を8 kg/cm²ゲージに保ち、2時間重合を行なつた。生成ポリマーは80°Cで一昼夜減圧乾

燥された。乾燥後のポリマー収量は113であり、粘度平均分子量は25000であつた。

実施例 2~8

実施例1で製造した触媒成分を使用し、表1記載の重合条件でもつてエチレン重合した以外、実施例1と全く同様に重合を行つた。

実施例 9~12

表1に記載したV化合物、還元剤を使用した以外は、実施例1と全く同様に触媒の製造を行つた。また、エチレン重合は表1記載の条件でもつて行つた以外は実施例1と全く同様に行つた。

実施例 13

バナジウムトリクロリド10gに2-エチルヘキシルアルコール97.5mlを加え、120°Cに昇温し、完全に溶解させた。この溶液8ml(バナジウム原子換算で5ミリモル)をデカン200mlで希釈し0°Cに冷却後、その中へジエチルアルミニウム

クロリド50ミリモルを添加した。添加後80°Cに昇温し、その温度で1時間攪拌熟成した。この時、固体の析出が見られた。濾過により固体生成物を採取し、洗浄液中に遊離のバナジウムが検出されなくなるまでデカンで洗浄し、触媒成分(A)を得た。
(重合)

表1記載の重合条件でもつてエチレン重合した以外、実施例1と全く同様に重合を行つた。

実施例 14

塩化マグネシウム50ミリモルをデカン50mlでスラリーとした後、2-エチルヘキシルアルコール150ミリモルを加え、130°Cに昇温し塩化マグネシウムを可溶化した。この溶液を室温まで冷却し、その中へバナジルトリクロライド5ミリモルを添加した。デカリン200mlにジエチルアルミニウムクロライド150ミリモルを加えたものを攪拌下0°Cに保ち、上記溶液を30分にわたり滴下した。この時、固体の析出が見られた。その後の操作は実施例13と全く同様にして触媒成分の製造

を行つた。

(重合)

表1記載の重合条件でもつてエチレン重合した以外、実施例1と全く同様に重合を行つた。

実施例 15

内容積3ℓのオートクレーブを十分N₂置換したのち精製灯油1.5ℓ、市販のMgCl₂ 75g、エタノール109gおよびエマゾール320(花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート)を10g入れ、系を攪拌下に昇温し、125°Cにて600rpmで20分間攪拌した。系内圧をN₂にて10kg/cm²(G)とし、オートクレーブに直結され125°Cに保温された内径3mmのSUS製チューブのコックを開き、あらかじめ-15°Cに冷却された精製灯油3ℓを強り込んである5ℓガラスフラスコ(攪拌機付)に移液した。移液量は1ℓであり、所要時間は約20秒であつた。生成固体を濾過により採取し、ヘキサンで十分洗浄した。

前記固体12g(マグネシウム原子換算で50

ミリモル)をデカン200mlでスラリーとし0°Cに冷却、この温度に保ちジエチルアルミニウムクロリド125ミリモルを30分にわたって滴下する。滴下終了後室温で1時間、更に90°Cに昇温し、この時間で3時間保つ。この操作により塩化マグネシウム上に有機アルミニウムが一部固定される。このスラリーを静置し、上澄液を除去し、デカンにて再びスラリーとする。この操作を2度行つた後、デカン200mlを加え、このスラリーを攪拌下0°Cに保ち、これにデカン10mlで希釈したバナジルトリクロライド5ミリモルを15分にわたり滴下する。滴下終了後80°Cに昇温し、この温度で1時間保つ。その後濾過により固体生成物を採取し、洗浄液中に遊離のバナジウムが検出されなくなるまでデカンで洗浄し、触媒成分(A)を得る。
(重合)

実施例1と全く同様に重合を行つた。これらの結果を表1に示す。

実施例 16

実施例 1 と全く同様に触媒の製造を行った。

(重 合)

内容積 2ℓ のオートクレーブに精製シクロヘキサン 1000ml を装入後、プロピレン 20g、続いて気相における水素分圧/エチレン分圧の比が 0.69 になるよう水素ガスを導入した。その後、150°C まで昇温し、トリエチルアルミニウム 0.4 ミリモル、トリクロルメタン 0.2 ミリモル、続いて前記触媒成分をバナジウム原子換算で 0.04 ミリモル、エチレンガスと同時に圧入し、全圧を 25 kg/cm² ゲージとして重合を開始した。その後の操作は実施例 1 と全く同様に行った。ポリマー収量は 84g であった。なお、ポリマーの粘度平均分子量は 1600、密度は 0.925 であった。

	V化合物	量 (mmol)	還元剤	量 (mmol)	その他	量 (mmol)	重合温度 (°C)	H ₂ /C ₂ ^α (圧力比)	V 量 (mmol)	有機 Al 化合物	量 (mmol)	有機塩素化合物	量 (mmol)
実施例 1	VOCl ₂	5	(n-C ₈ H ₁₇) ₃ Al	10	—	—	180	0.36	0.01	(1-Bu) ₃ Al	0.4	CHCl ₃	0.2
2	—	—	—	—	—	—	—	0.67	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	0.67	—	—	—	CH ₂ Cl ₂	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C ₂ H ₅ CHCl ₂	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Et ₃ Al	—	CHCl ₃	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(n-C ₈ H ₁₇) ₃ Al	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	200	—	—	(1-Bu) ₃ Al	—	—	—
比較例 1	—	—	—	—	—	—	180	0.04	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	80	0.53	0.02	—	2.0	—	1.0
実施例 9	—	—	(n-C ₁₀ H ₂₁) ₃ Al	—	—	—	180	0.67	0.01	Et ₃ Al	0.4	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	—	—
11	—	—	Et ₂ AlCl	—	—	—	—	0.67	—	(1-Bu) ₃ Al	—	—	—
12	VO(OEt) ₂ Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	VOCl ₃	—	—	50	EHA	50	—	—	—	Et ₃ Al	—	—	—
14	VOCl ₃	—	—	150	MgCl ₂ ·3EHA	—	—	—	—	(1-Bu) ₃ Al	—	—	—
15	—	—	—	125	MgCl ₂ ·3EtOH	—	—	—	—	—	—	—	—

EHA : 2-エチルヘキシルアルコール

表 1

(続 き)

	収 量 (g)	g・ポリマー／mmol・V	\bar{M}_v	\bar{M}_w / \bar{M}_n
実施例 1	103	10300	3000	2.21
" 2	83	8300	1400	2.05
" 3	41	4100	700	1.71
" 4	70	7000	1500	2.13
" 5	72	7200	1400	2.16
" 6	73	7300	1300	2.04
" 7	55	5500	1200	2.01
" 8	34	3400	1100	2.26
比較 例 1	98	9800	66000	2.97
" 2	113	5700	25000	4.93
実施例 9	98	9800	1500	2.12
" 10	35	3500	600	1.65
" 11	80	8000	1300	2.00
" 12	83	8300	1300	2.09
" 13	70	7000	1400	2.14
" 14	67	6700	1500	2.23
" 15	65	6500	1600	2.26